

PAT-NO: JP02002121312A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002121312 A  
TITLE: POLYESTER RESIN FOAMED PARTICLE AND  
MOLDED ARTICLE THEREOF  
PUBN-DATE: April 23, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHINOHARA, MITSURU	N/A
TOKIWA, TOMOO	N/A
SAKAGUCHI, MASAKAZU	N/A
TOKORO, TOSHIO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JSP CORP	N/A

APPL-NO: JP2000310338

APPL-DATE: October 11, 2000

INT-CL (IPC): C08J009/16, B29C044/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polyester resin foamed particles having good secondary foamability, and polyester resin foam particle moldings obtained by molding the foamed particles, has a low density, and is excellent in surface smoothness and a mold-copying property.

SOLUTION: The polyester resin foam particles are prepared by using, as the base resin, a polyester resin containing at least 35 mol% aliphatic ester

component in the main chain and have an apparent density of 0.015-0.09 g/cm<sup>3</sup>, an average wt. per particle of 1-4 mg, and an average cell membrane thickness of 1.5-5  $\mu$ m. The particles are filled into a mold and thermally molded to give a polyester resin foam particle molding having a density of 0.012-0.06 g/cm<sup>3</sup>.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-121312  
(P2002-121312A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 0 8 J 9/16	C F D	C 0 8 J 9/16	C F D 4 F 0 7 4
	Z B P		Z B P 4 F 2 1 2
B 2 9 C 44/00		B 2 9 K 67:00	
// B 2 9 K 67:00		C 0 8 L 67:00	
C 0 8 L 67:00		B 2 9 C 67/22	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号	特願2000-310338(P2000-310338)	(71)出願人	000131810 株式会社ジェイエスピー 東京都千代田区内幸町2-1-1 飯野ビル
(22)出願日	平成12年10月11日(2000.10.11)	(72)発明者	篠原 充 栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジェイエスピー鹿沼研究所内
		(72)発明者	常盤 知生 栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジェイエスピー鹿沼研究所内
		(74)代理人	100074505 弁理士 池浦 敏明
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ポリエステル系樹脂発泡粒子及びその成形体

(57)【要約】

【課題】 二次発泡性が良好なポリエステル系樹脂発泡粒子を提供するとともに、該発泡粒子を成形して得られる表面平滑性、成形再現性の優れた低密度のポリエステル系樹脂発泡粒子成形体を提供する。

【解決手段】 主鎖に少なくとも35モル%の脂肪族エステル成分を含むポリエステル系樹脂を基材樹脂とし、見かけ密度が0.015~0.09g/cm<sup>3</sup>、発泡粒子1個当りの平均重量が1~4mg、発泡粒子の平均気泡膜厚が1.5~5μmであることを特徴とするポリエステル系樹脂発泡粒子。前記ポリエステル系樹脂発泡粒子を型内に充填し加熱成形してなる密度が0.012~0.06g/cm<sup>3</sup>のポリエステル系樹脂発泡粒子成形体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖に少なくとも35モル%の脂肪族エステル成分を含むポリエステル系樹脂を基材樹脂とし、見かけ密度が0.015~0.09g/cm<sup>3</sup>、発泡粒子1個当りの平均重量が1~4mg、発泡粒子の平均気泡膜厚が1.5~5μmであることを特徴とするポリエステル系樹脂発泡粒子。

【請求項2】 発泡粒子の平均気泡数が5~50個/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル系樹脂発泡粒子。

【請求項3】 ゲル分率が10~80重量%である請求項1又は2記載のポリエステル系樹脂発泡粒子。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のポリエステル系樹脂発泡粒子を型内に充填し加熱成形してなる密度が0.012~0.06g/cm<sup>3</sup>のポリエステル系樹脂発泡粒子成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性を有する実用性に優れたポリエステル系樹脂発泡粒子及びその成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、軽量性、緩衝性、断熱性、成形性等の点に特徴を有するプラスチック発泡体は便利な物であり主に包装容器、緩衝材等に多量に用いられている。一方、通常プラスチックは分解しないか分解するとしても長い年月が必要であり、これらが自然界に放置された場合、ごみ散乱という自然環境汚染に繋がる可能性を有し社会問題となっている。このために自然環境中で分解処理される生分解性プラスチックが研究され、これまでに脂肪族ポリエステルや澱粉とポリビニルアルコールとのアロイ等がいくつか商品化されている。しかしながら、これらの生分解性樹脂の発泡体のほとんどは押出発泡体であり、発泡粒子成形体については数少ない。発泡粒子成形体は、所望の形状の成形体にすることができ、かつ軽量性、緩衝性、断熱性といった利点があり、以前より実用性のある生分解性発泡粒子成形体が望まれていた。

【0003】脂肪族ポリエステル粒子にプロパンとペンタンを発泡剤として含浸させ発泡性樹脂粒子とした後、該粒子を水蒸気により加熱して予備発泡粒子とした後、これを金型内で加熱成形し、成形体を得る方法が特開平6-248106号公報（特許第2609795号）に記載されているが、この予備発泡粒子を金型内で成形したときに、発泡成形体は得られるものの、その成形収縮率が大きく実用性に欠けるものであった。また、本発明者らは、特開平10-324766号公報に記載のように、少なくとも5重量%のゲル分率を有する発泡粒子成形体とすることで、成形収縮率の小さい成形体を得るに至った。しかしながら、密度が0.012~0.06g

/cm<sup>3</sup>の発泡粒子成形体を得ようとする場合、二次発泡性不良に起因する成形体の表面平滑性の低下が生じるといった課題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、二次発泡性が良好なポリエステル系樹脂発泡粒子を提供するとともに、該発泡粒子を成形して得られる表面平滑性、成形再現性の優れた低密度のポリエステル系樹脂発泡粒子成形体を提供することをその課題とする。

## 10 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すため鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、主鎖に少なくとも35モル%の脂肪族エステル成分を含むポリエステル系樹脂を基材樹脂とし、見かけ密度が0.015~0.09g/cm<sup>3</sup>、発泡粒子1個当りの平均重量が1~4mg、発泡粒子の平均気泡膜厚が1.5~5μmであることを特徴とするポリエステル系樹脂発泡粒子が提供される。また、本発明によれば、前記ポリエステル系樹脂発泡粒子を型内に充填し加熱成形してなる密度が0.012~0.06g/cm<sup>3</sup>のポリエステル系樹脂発泡粒子成形体が提供される。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の生分解性を有するポリエステル系樹脂発泡粒子（以下、単に発泡粒子とも言う）は、生分解性を有するポリエステル系樹脂を基材樹脂として作製された樹脂粒子を発泡させることにより製造される。本発明で発泡粒子製造用の基材樹脂として用いるポリエステル系樹脂には、生分解性を有するポリエステル系樹脂を主成分とするものであれば良く、例えば脂肪族ポリエステル、特表平10-505620号公報に示されるような芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの重縮合により得られるポリエステル樹脂等が挙げられる。本発明で用いるポリエステル系樹脂は、詳しくは、その主鎖中に生分解性を有することが確認されている脂肪族エステル成分を含むもので、その脂肪族エステル成分の主鎖中の含有割合は、少なくとも35モル%、好ましくは45~100モル%、より好ましくは60~100モル%の割合である。

40 【0007】本発明で用いるポリエステル系樹脂には、ヒドロキシ酸重縮合物、ラク톤の開環重合物及びグリコール成分とジカルボン酸成分との重縮合物等が包含される。ヒドロキシ酸重縮合物としては、乳酸やヒドロキシ酪酸の重縮合物等が挙げられ、ラク톤の開環重合物としては、ポリカプロラクトン等が挙げられ、グリコール成分とジカルボン酸成分との重縮合体としては、ポリブチレンサクシネート、ポリ（ブチレンサクシネート/テレフタレート）等が挙げられる。

【0008】また、本発明で用いる基材樹脂には、前記ポリマーを連結剤を介して高分子量化したものや、複数

のポリマーをブレンドしたもの、炭酸ジエステル共重合物等も包含される。前記連結剤としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート；ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、m-クレジルカーボネート等のアリールカーボネート等が挙げられる。本発明では、特に、炭素数が4以下の1種又は2種以上のグリコール成分と炭素数が4以下の1種又は2種以上の脂肪族ジカルボン酸成分との重縮合物を基材樹脂として用いるのが好ましい。尚、本発明の目的、効果を阻害しない範囲でその他の樹脂又はゴム成分を基材樹脂に混合することができる。

【0009】本発明の発泡粒子を製造するには、まず、特定粒子重量の樹脂粒子を作る必要がある。この粒子の製造方法自体は、従来公知の方法で作ることができ、例えば、基材樹脂を押出機で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、冷却後、適宜の長さに切断するか又はストランドを適宜長さに切断後冷却することによって得ることができる。樹脂粒子の1個当りの平均重量は、1~4mg、好ましくは1~3mgにするのがよい。粒子重量が前記範囲より小さくなると、その樹脂粒子の製造が困難になる。本明細書において樹脂粒子1個当りの平均重量は樹脂粒子群（少なくとも樹脂粒子1000個以上を80℃のオーブン中で30~40トールの減圧条件下にて8時間放置したもの）の重量を測定し、次に該粒子群を構成している樹脂粒子の個数を数え、該重量を該個数にて割り算することにより求まる値とする。

【0010】尚、基材樹脂を押出機で熔融混練しストランド状に押し出す工程において、基材樹脂が吸湿性を有する場合、基材樹脂を予め乾燥させておくことが好ましく、押出機に投入前の基材樹脂の含水量としては1000ppm以下とすることが好ましい。1000ppmを超えると、発泡用の樹脂粒子に発泡粒子の気泡の均一性に悪影響を及ぼす気泡が混入したり、押出機で熔融混練する場合に基材樹脂の物性低下が起りメルトフローレイト（MFR）が極端に大きくなってしまふ恐れがある。また、押出温度条件についても基材樹脂のMFRが極端に大きくならないように条件を設定する。

【0011】前記基材樹脂は、例えば、黒、灰色、茶色、青色、緑色等の着色顔料又は染料を添加して着色したものであってもよい。着色した基材樹脂より得られた着色樹脂粒子を用いれば、着色された発泡粒子及び成形体を得ることができる。着色剤としては、有機系、無機系の顔料、染料などが挙げられる。このような、顔料及び染料としては、従来公知の各種のものをを用いることができる。また、基材樹脂には、気泡調整剤として、例え

ばタルク、炭酸カルシウム、ホウ砂、ほう酸亜鉛、水酸化アルミニウム等の無機物をあらかじめ添加することができる。基材樹脂に着色顔料、染料又は無機物等の添加剤を添加する場合は、添加剤をそのまま基材樹脂に練り込むこともできるが、通常は分散性等を考慮して添加剤のマスターバッチを作り、それと基材樹脂とを混練することが好ましい。着色顔料又は染料の添加量は着色の色によっても異なるが、通常基材樹脂100重量部に対して0.001~5重量部とするのが好ましい。無機物を基材樹脂に添加することにより、発泡倍率の向上効果を得ることができる。尚、製品使用後に廃棄されることを想定すると、顔料及び気泡調整剤の高濃度添加は好ましくない。また、得られた樹脂粒子は加水分解が進行しないような環境下で保存することが好ましい。

【0012】本発明では、前記樹脂粒子は、次に、加熱クロロホルム不溶分として現れるゲルを発現させる（以下、ゲル化という）処理を行う。この場合の樹脂粒子のゲル化処理は、密閉容器内で樹脂粒子を分散媒とともに分散させ、架橋剤、必要に応じて架橋助剤を添加して加熱することにより実施することができる。分散媒としては、樹脂粒子を溶解させないものであればどのようなものでもよい。このようなものとしては、例えば、水、エチレングリコール、メタノール、エタノール等が挙げられるが、通常は水が使用される。樹脂粒子を分散媒に分散せしめて加熱するに際し、その樹脂粒子相互の融着を防止するために融着防止剤を用いることが好ましい。この融着防止剤としては、分散媒に溶解せず、加熱によって溶解しないものであれば無機系、有機系を問わずに使用可能であるが、一般には無機系のものが好ましい。無機系の融着防止剤としては、リン酸三カルシウム、カオリン、タルク、マイカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、等の粉体が好適である。また、分散助剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤を好適に使用することができる。上記融着防止剤としては、平均粒径0.001~100μm、特に0.001~30μmのものが好ましい。融着防止剤の分散媒中への添加量は樹脂粒子100重量部に対し、通常は0.01~10重量部が好ましい。また、分散助剤は樹脂粒子100重量部に対し、通常0.001~5重量部を分散媒中に添加することが好ましい。

【0013】本発明で用いる架橋剤としては、従来公知の有機過酸化物、例えば、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート等のパーオキシエステル等のいずれのものも使用できる。本発明の場合、特に、1時間の半減期を与える温度が基材樹

脂の〔ビカット軟化温度-25℃〕～〔ビカット軟化温度+10℃〕のものの使用が好ましい。分解温度が余りにも高い有機過酸化物を用いると、水中で樹脂粒子を加熱する場合に、その加熱温度が高くなり、また加熱時間も長くなるため、基材樹脂が加水分解する恐れがあるので好ましくない。尚、本明細書において基材樹脂のビカット軟化温度は、JIS K7206(1999)に基づいて、A50法にて伝熱媒体としてシリコン油を用いて加熱浴槽を使用して測定する。

【0014】本発明では、前記有機過酸化物の使用と関連して、架橋助剤として、分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する化合物を用いるのが好ましい。この場合の不飽和結合には、2重結合の他、3重結合を有するものが包含される。このような架橋助剤としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル；スチレン等の不飽和結合を1個有するもの、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等のアクリレート系又はメタクリレート系の化合物；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のシアヌール酸又はイソシアヌール酸のアリルエステル；トリメリット酸トリアリルエステル、トリメシン酸トリアリルエステル、ピロメリット酸トリアリルエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸トリアリルエステル、シュウ酸ジアリル、コハク酸ジアリル、アジピン酸ジアリル等のカルボン酸のアリルエステル；N-フェニルマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系化合物；1,2-ポリブタジエン等の2重結合を有するポリマー；フタル酸ジプロパギル、イソフタル酸ジプロパギル、トリメシン酸トリプロパギル、イタコン酸ジプロパギル、マレイン酸ジプロパギル等の2個以上の3重結合を有する化合物等が挙げられる。本発明においては、有機過酸化物と、ジビニル化合物またはメタクリル酸エステルとの組み合わせ、殊にベンゾイルパーオキサイドと、ジビニルベンゼンまたはメタクリル酸メチルとの組み合わせが好ましい。

【0015】架橋剤として用いる有機過酸化物の使用割合は、樹脂粒子100重量部当り、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合である。また、架橋助剤として用いる不飽和化合物の使用割合は、樹脂粒子100重量部当り、0.001～10重量部、好ましくは0.01～2重量部の割合である。分散媒中で架橋剤の存在下で樹脂粒子を加熱しゲル化させる場合、その加熱温度は、樹脂粒子の基材樹脂の種類により異なり

一義的に決めることは困難であるが、一般的には、その基材樹脂のビカット軟化温度よりも60℃程度低い温度以上の温度である。例えば、基材樹脂が1,4-ブタンジオール成分とコハク酸成分とからなるポリエステル樹脂（ビカット軟化温度：109℃）の場合、その加熱温度は、50～140℃、好ましくは90～120℃である。前記樹脂粒子は、前記分散媒中における架橋剤の存在下での加熱により、ゲル化される。但し、加熱条件下での長時間保持は基材樹脂の加水分解を進行させ、またゲルの発現性、樹脂物性を悪くすることから、ゲル化処理時間としては3時間未満にすることが好ましい。

【0016】また、本発明においては、樹脂粒子をゲル化させるために加熱温度未満の温度にて有機過酸化物等の含浸工程を採用することが好ましい。その含浸温度は、基材樹脂の種類により異なり一義的に決めることは困難であるが、有機過酸化物の20時間の半減期を与える温度から5時間の半減期を与える温度の範囲から選択されることが好ましい。含浸時間は、樹脂粒子の粒子重量によっても異なってくるが、10～120分、好ましくは10～60分である。含浸工程においても、長時間保持は含浸性が向上する反面、基材樹脂の加水分解が進行する恐れがあるため好ましくない。また、含浸時間が短い場合、得られる発泡粒子内部のゲル分率が低くなってしまう。ゲル化樹脂粒子は、例えば、樹脂粒子が1,4-ブタンジオール成分とコハク酸成分とからなるポリエステル樹脂（ビカット軟化温度：109℃）、有機過酸化物が過酸化ベンゾイルの場合、その含浸温度は65～85℃、好ましくは70～80℃、また含浸時間は10～120分、好ましくは10～60分とすることにより得ることができる。また、樹脂粒子を密閉容器内で、架橋剤、必要に応じて架橋助剤と反応させる場合、密閉容器内の酸素濃度を低くすることが好ましい。好ましい酸素濃度としては5体積%以下、さらに好ましくは1体積%以下である。酸素濃度を低くする方法としては、無機ガス、例えば窒素ガス、アルゴンガス、水蒸気等でバージする方法等が挙げられるが、その他どのような方法でも採用できる。また、使用する分散媒として、溶存酸素濃度が9.5mg/l以下、更に8.5mg/l以下のものとするのが好ましい。

【0017】前記においては、樹脂粒子を有機過酸化物を用いてゲル化する方法について示したが、このゲル化処理は、有機過酸化物を用いるものに限らず、他の公知の方法、例えば、電子線架橋法、シラン架橋法等を用いて樹脂粒子製造後又は発泡粒子製造後等、適当なタイミングでゲル化処理を組み込み行うことにより最終的にゲル化発泡粒子とすることができる。

【0018】本発明においては次に樹脂粒子を発泡させる。この場合の樹脂粒子の発泡方法としては、その樹脂粒子を密閉容器内において発泡剤の存在下で前記したものと同様の分散媒に分散させるとともに、その内容物を

加熱して樹脂粒子を軟化させてその粒子内に発泡剤を含浸させ、次いで容器の一端を開放し、容器内圧力を発泡剤の蒸気圧以上の圧力に保持しながら粒子と分散媒とを同時に容器内よりも低圧の雰囲気（通常は大気圧下）に放出して発泡させる発泡方法を好ましく採用することができる。また、他の方法として、樹脂粒子に密閉容器内で発泡剤を含浸させて発泡性粒子を得た後、これを密閉容器から取出し、その樹脂粒子を加熱軟化させて発泡させる方法、あらかじめ分解型発泡剤を樹脂粒子中に練り込んでおきその樹脂粒子を発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させる方法等を用いることもできるが、目標とする密度が小さなものになるに従って、独立気泡率の高い発泡粒子を得ることが難しくなる。本発明において、上記過酸化物によるゲル化処理工程を採用する場合、ゲル化と発泡を連続的に一連の工程で行うことが好ましい。製造サイクルが短縮されることにより生産性が向上するとともに、基材樹脂の加水分解が抑制されるといった効果がある。この場合、架橋剤、必要に応じて前記架橋助剤を添加し、前記ゲル化処理を終了させた後、発泡剤を添加して発泡剤を樹脂粒子に含浸させて発泡させる方法、又は、架橋剤等を添加すると同時に発泡剤も添加し、それらを樹脂粒子に含浸させてゲル化処理を終了させた後に発泡させる方法、等の方法が採用できる。

【0019】上記発泡粒子を得るに際して用いられる発泡剤としては、従来公知のもの、例えば、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロブタン、シクロヘキサン、トリクロロフロロメタン、ジクロロジフロロメタン、クロロフロロメタン、トリフロロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフロロエタン、1-クロロ-1, 1-ジフロロエタン、1, 1-ジフロロエタン、1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフロロエタン等の有機系の物理発泡剤や、窒素、二酸化炭素、アルゴン、空気等の無機系の物理発泡剤が用いられるが、なかでもオゾン層の破壊がなく且つ安価な無機系の物理発泡剤が好ましく、特に窒素、二酸化炭素、空気が好ましい。

【0020】前記発泡方法において、その発泡剤（窒素及び空気を除く）の使用量は、ゲル化樹脂粒子100重量部当たり、2～50重量部であり、窒素又は空気を発泡剤として使用する場合、その使用量は20～60 kg f/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲になるように密閉容器内に圧入すればよい。これらの発泡剤の使用量は、所望する発泡粒子の見かけ密度と発泡温度との関係から適宜選定される。また、その際の樹脂粒子の加熱温度は、発泡剤をその粒子内に含浸させるのに適した温度であればよく、その樹脂粒子の〔ビカット軟化温度-25℃〕以上の温度が採用される。発泡剤が含浸している樹脂粒子を密閉容器から低圧域に放出する際の温度、すなわち発泡温度は、通常、基材樹脂のビカット軟化温度±30℃、好ましくは〔ビカット軟化温度-30℃〕～〔ビカット軟化温度+20℃〕である。特に発泡温度を基材樹脂の〔ビ

カット軟化温度-10℃〕以下とすることにより、発泡粒子のブロッキング防止、独立気泡率の低下防止等の効果を得ることができる。本発明における発泡粒子は、見かけ密度が0.015～0.09 g/cm<sup>3</sup>である。密度が前記範囲より大きい場合は、発泡粒子の密度のばらつきが大きくなり易く、型内にて加熱成形際の発泡粒子の膨張性、融着性、ばらつきに繋がり得られる発泡粒子成形体の物性低下の虞がある。一方、前記範囲より小さい場合、発泡倍率が比較的高いために、加熱膨張時に十分な膜強度が維持できなくなる虞がある。本明細書において発泡粒子の見かけ密度は、23℃のエタノールの中に入れたメスシリンダーを用意し、該メスシリンダーに相対湿度50%、23℃、1 atmの条件にて2日放置した500個以上の発泡粒子（発泡粒子群の重量W1）を金網などを使用して沈めて、エタノール水位上昇分より読みとられる発泡粒子群の容積V1（cm<sup>3</sup>）にてメスシリンダーに入れた発泡粒子群の重量W1（g）を割り算することにより求める（W1/V1）。また、本発明の発泡粒子の嵩密度は0.014～0.042 g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。本明細書において発泡粒子の嵩密度は、空のメスシリンダーを用意し、該メスシリンダーに相対湿度50%、23℃、1 atmの条件にて2日放置した500個以上の発泡粒子（発泡粒子群の重量W2）を入れたときメスシリンダーの目盛りが示す容積V2（cm<sup>3</sup>）にてメスシリンダーに入れた発泡粒子群の重量W2（g）を割り算することにより求める（W2/V2）。更に、本発明においては、発泡粒子の1個当りの平均重量は1～4 mgにする必要があり、その好ましい範囲は1～3 mgである。該重量が4 mgを超えると加熱成形時の発泡粒子の膨張性の加熱媒体温度による制御が行い難くなる、又、発泡粒子の加熱成形後の冷却に時間を要する、得られる発泡粒子成形体の表面平滑性が損なわれる等の虞もある。特に発泡粒子が低密度になった場合に発泡粒子粒子径が大きくなりやすく、金型への充填性が低下する。一方1 mgより小さくなると樹脂粒子の安定した製造が困難となる。発泡粒子の1個当りの平均重量の調整は、発泡粒子を得るために使用する樹脂粒子の1個当りの平均重量を前記方法により1～4 mgに調整することにより行われる。本明細書において発泡粒子の1個当りの平均重量は、発泡粒子群（少なくとも発泡粒子1000個以上を80℃のオープン中で30～40トールの減圧条件にて8時間放置したもの）の重量を測定し、次に該発泡粒子群を構成している発泡粒子の個数を数え、該重量を該個数にて割り算することにより求まる値とする。なお、発泡粒子1個当りの平均重量は、発泡粒子を得るために使用する樹脂粒子1個当りの平均重量と同じである。更に、本発明における発泡粒子の平均気泡膜厚は、1.5～5 μmであり、好ましくは1.5～3.5 μmである。該気泡膜厚が前記範囲より小さいと、加熱成形時において膜強度が弱すぎるため

に破泡等が生じ、養生回復性の悪い成形体となる。また、該気泡膜厚が前記範囲より大きいと加熱発泡時において膜強度が強すぎるために、十分な膨張が生じず、表面平滑性の劣った成形体となってしまう。本明細書において発泡粒子の平均気泡膜厚の測定は、一般に発泡体の気泡の形状は、厳密には球ではないため、発泡粒子の気泡形状を球とみなした場合の気泡の直径を後述する平均気泡径とし、気泡形状を球とみなせば、該平均気泡径  $d$  (cm) と平均気泡膜厚  $t$  (cm) との関係は次式で示される。

$$Vs = (\rho f - \rho g) / (\rho s - \rho g) = ((d+t)^3 - d^3) / (d+t)^3$$

但し、 $Vs$ は樹脂の容積分率、 $\rho f$ は発泡粒子の見かけ密度 ( $g/cm^3$ )、 $\rho s$ は発泡粒子の基材樹脂の密度 ( $g/cm^3$ )、 $\rho g$ は発泡粒子の気泡内ガスの密度 ( $g/cm^3$ )。  $\rho f$ 、 $\rho s > \rho g$  から  $Vs = \rho f / \rho s$  とすると該気泡膜厚  $t$  (cm) は、

$$t = d [(X / (X-1))^{1/3} - 1]$$

( $X$ は発泡倍率 ( $= 1/Vs$ ) を示す) にて求められる値である (尚、本明細書にて発泡粒子の平均気泡膜厚の単位を  $\mu m$  にて表す場合は、上式により求められた平均気泡膜厚  $t$  (cm) を 10000 倍に単位換算する)。発泡粒子の平均気泡膜厚の調整は、気泡調整剤の添加、発泡時の雰囲気温度、発泡時の密閉容器からの放出速度などを調整することによりできる。例えば、平均気泡膜厚を小さく調整する場合は、発泡時の雰囲気温度を常温よりも高めに設定する、発泡時の密閉容器からの放出速度を速くすること等によりコントロールする。また、本発明における発泡粒子は平均気泡数が、5~50個/ $mm^2$ 、更に7~30個/ $mm^2$ 、特に10~20個/ $mm^2$  であることが好ましい。該気泡数がこれらの範囲ならば、得られる発泡粒子成形体の表面平滑性、寸法安定性においてより優れたものとなる。本明細書において発泡粒子の平均気泡数の測定は、発泡粒子を略2分割し、その一方の断面を観察して、全気泡数を数え、全気泡数を気泡数を数えた該発泡粒子の断面積にて割る (全気泡数/発泡粒子断面積) ことにより単位面積当たりの気泡数を算出し、同様の操作を任意に選んだ30個の発泡粒子について行いその算術平均値を発泡粒子の平均気泡数とする。発泡粒子の平均気泡数の調整方法としては、上記の平均気泡膜厚の調整方法と同様の方法にて調整可能であるが、特に、気泡調整剤の添加、更にその種類、量によりの確に調整することができる。また、本発明では発泡粒子のゲル分率が0.1重量%以上のもの、更に、ゲル分率が10~80重量%のもの、特に、ゲル分率が30~80重量%であることが優れた寸法安定性、成形性の点で好ましい。本明細書において発泡粒子のゲル分率は、試料として約1gの発泡粒子 (樹脂粒子を測定する場合は樹脂粒子を、発泡粒子成形体を測定する場合は発泡粒子成形体を試料とする) を精秤して重量 ( $W3$ ) を

求める。次に、150mlのフラスコに精秤した重量 ( $W3$ ) の試料と100mlのクロロホルムを入れ、大気圧下で10時間、62℃で加熱還流した後、得られた加熱処理物を十分に熱い状態のうちに (50℃以上の状態) 200メッシュの金網をろ材として吸引濾過する。得られた金網上のろ過処理物を80℃のオープン中で30~40トールの減圧条件下にて8時間放置することにより完全に乾燥させる。得られた乾燥物の重量  $W4$  を測定する。そして、この重量  $W4$  の重量  $W3$  に対する重量百分率 ( $(W4/W3) \times 100$ ) 重量%をゲル分率とする。本発明の発泡粒子は見かけ密度が0.015~0.09  $g/cm^3$  のものである。該発泡粒子において、見かけ密度が0.068  $g/cm^3$  以下の発泡粒子を製造する場合、まず見かけ密度0.067~0.134  $g/cm^3$ 、好ましくは0.067~0.1  $g/cm^3$  の前述の方法により発泡させた発泡粒子を得た後、二段発泡等の多段発泡を行う方法が独立気泡率が高い発泡粒子が得られる観点から好ましい。本発明における多段発泡方法とは、見かけ密度が0.067~0.134  $g/cm^3$ 、好ましくは0.067~0.1  $g/cm^3$  の発泡粒子をひとまず製造し、該発泡粒子の内部に空気、窒素、二酸化炭素等の無機ガスあるいはブタン、プロパン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の物理発泡剤として使用されるガスを圧入し、発泡粒子の気泡内に内圧を高め (発泡粒子の内圧は1.2~7  $kg/cm^2$  (絶対圧) とすることが好ましい。)、次に容器内で水蒸気等の加熱媒体によりさらに該発泡粒子を膨張発泡させる方法である。多段発泡において、中でも安価な空気、二酸化炭素等の無機ガスが内圧付与用ガスとして好適に用いられる。この方法により発泡粒子は見かけ密度0.015~0.068  $g/cm^3$ 、好ましくは0.022~0.068  $g/cm^3$  に発泡される。内圧を付与せしめた発泡粒子を加熱するに際し、用いる加熱媒体としては通常水蒸気を使用されるが、圧縮空気と水蒸気を混合し温度を調整した加熱媒体により加熱することもできる。このような混合媒体を使用することにより、発泡粒子の気泡膜の溶融を防ぐことができ、多段発泡による独立気泡率の低下を防止できるといった効果がある。また、上記多段発泡方法において内圧を付与せしめた発泡粒子を密閉容器内に導入した後、加熱媒体を導入することにより、発泡粒子の発泡倍率は向上するが、特に密閉容器内を減圧した後、次いで加熱媒体を導入することにより、より優れた倍率向上効果が得られる。多段発泡を行う場合の加熱媒体の温度は、基材樹脂の〔ビカット軟化温度-30℃〕~〔ビカット軟化温度-5℃〕、好ましくは〔ビカット軟化温度-25℃〕~〔ビカット軟化温度-10℃〕である。この値よりも高い温度では、発泡粒子の独立気泡率が低下する虞がある。上記温度の加熱媒体を得るためには、水蒸気と空気との混合加熱媒体を用いて両者の混合比を調節すること



が最も有利な方法である。

【0021】本発明の発泡粒子を用いて発泡粒子成形体を製造するには、該発泡粒子を金型に入れ加熱する方法や該発泡粒子を上下の無端ベルト間に充填して加熱する方法などが挙げられる。この加熱により発泡粒子は相互に融着し一体となった発泡粒子成形体を与える。また、発泡粒子成形時の加熱手段としては、通常、スチーム加熱が用いられ、その加熱温度は、発泡粒子表面が溶融する温度であればよい。また、型内に充填する発泡粒子に多段発泡を行う際の発泡粒子の前処理と同様にして予め空気等の無機ガス等により、内圧を付与しておくことと発泡粒子の成形性、回復性が向上する。該内圧は通常1～2.5 kgf/cm<sup>2</sup> (絶対圧)の範囲内で付与する。

【0022】本発明による発泡粒子成形体の形状は特に制約されず、その形状は、例えば、容器状、板状、筒状、柱状、シート状、ブロック状等の各種の形状であることができる。また、該発泡粒子成形体の密度は0.012～0.06 g/cm<sup>3</sup>のものであり寸法安定性、表面平滑性において優れたものである。本明細書において発泡粒子成形体の密度 (g/cm<sup>3</sup>) は、成形体の外形寸法から求められる体積VM (cm<sup>3</sup>) にて成形体重量WM (g) を割り算する (WM/VM) ことにより求められる値である。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0024】実施例1～3、比較例1、2

1、4-ブタンジオールとコハク酸を主成分とする脂肪族ポリエステル樹脂 (ビオノーレ#1001) (昭和高分子(株)製、融点112℃、ピカット軟化温度109℃、MFR (190℃、荷重21.18N) 1.5 g/10 min、密度1.26 g/cm<sup>3</sup>) と、気泡調整剤としてのタルクと、フタロシアニングリーン系顔料とを押出機にて熔融混練した後、ストランド状に押出し、次いでこのストランドを切断して、直径約1.5 mm、長さ約1.6 mm、1個当たり平均重量が2又は3 mgの樹脂粒子を得た。なお、フタロシアニングリーン系顔料は、マスターバッチとして添加し、添加量20 ppmとなるように添加した。また、タルクは、含有量が1000 ppmまたは3000 ppmとなるようにマスターバッチで添加した (尚、比較例1においてはタルクを添加しなかった。また比較例2においてはタルクの代わりに塩化ナトリウムを1000 ppm添加した)。次に、この樹脂粒子100重量部、水300重量部、酸化アルミニウム0.5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.004重量部、ナイパーFF (過酸化ベンゾイル純度50%品: 日本油脂(株)製) 1.5重量部、メタクリル酸メチル(MMA) (試薬: 関東化学(株)製) 0.1重量部を5リットルのオートクレーブに仕込み、窒素ガスを5分間導入しオートクレーブ内の酸素を

除去した。そして、攪拌しながら75℃まで昇温し同温度で20分間保持した後、次いで105℃まで加熱し、炭酸ガスをオートクレーブ圧力が40 kgf/cm<sup>2</sup> Gとなるまで注入し、同温度で45分間保持した後、その後、表1に示す温度まで内容物を冷却し、同温度で5分間保持した後、オートクレーブの一端を開放して、オートクレーブに窒素ガスを導入してオートクレーブ内圧力を維持しながら内容物を大気圧下に放出してゲル化樹脂粒子を発泡させ発泡粒子を得た。次いで、得られた発泡粒子を密閉容器内に充填して空気により加圧し、表2に示すような内圧(1)を発泡粒子に付与した。その後、該発泡粒子を加熱のためのスチーム供給装置と連結した他の容器内に発泡粒子を充填した後、容器内を表2に示すような圧力まで減圧した後、水蒸気と圧縮空気とを混合した表2に示す加熱媒体温度の加熱媒体により加熱し二段発泡させることにより、さらに膨張した発泡粒子を得た。この発泡粒子の見かけ密度、嵩密度、平均気泡径及び独立気泡率を表2に示す。次いで、得られた発泡粒子を、密閉容器内に充填し、空気により加圧し表2に示す内圧(2)を付与した後、250×300×60 mmの金型に充填し、表2に示す温度のスチームで加熱し成形した。得られた成形体は大気圧下40℃で24時間養生した。得られた発泡粒子成形体の密度及び収縮率を評価し、その結果を表2に示す。実施例、比較例においてゲル化樹脂粒子、発泡粒子、二段発泡後の発泡粒子とその成形体のゲル分率はほとんど同じであった。

【0025】尚、表2における成形体の収縮率は次のようにして算出し、面方向 (縦方向及び、横方向) における収縮率の内、大きい方を採用した。

【数1】

$$R = \frac{(B-A)}{B} \times 100 (\%)$$

R: 成形体収縮率

A: 成形直後から40℃24時間の条件にて養生した後の面方向の長さ

B: Aに対応する金型の面方向の長さ

【0026】また、表2における発泡粒子の平均気泡径は、発泡粒子を略二分割しそのどちらか一方の断面を観察し、該断面に存在する全ての気泡の最大径を測定し、該最大径の算術平均値をその発泡粒子の気泡径とし、この操作を任意の30個の発泡粒子について行い、30個の発泡粒子の気泡径の算術平均値を平均気泡径 (前述の平均気泡膜厚を求める為に使用する平均気泡径) とした。

【0027】

【表1】

13

	樹脂	粒子重量 (mg)	充填剤 (wt %)	ナイロン (重量部)	助剤 (重量部)	温度条件 (°C×min)	炭酸ガス (kgf/cm <sup>2</sup> G)	ゲル分率 (重量%)	発泡粒子 見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	発泡粒子 実密度 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例 1	#1001	3	タルク 0.1	1.5	MMA 0.1	75×20→ 105×45→ 95×5	40	54.5	0.084	0.053
実施例 2	#1001	2	タルク 0.1	1.5	MMA 0.1	75×20→ 105×45→ 95×5	40	53.1	0.087	0.054
実施例 3	#1001	3	タルク 0.3	1.5	MMA 0.1	75×20→ 105×45→ 95×5	40	52.3	0.074	0.046
比較例 1	#1001	3	なし	1.5	MMA 0.1	75×20→ 105×45→ 95×5	40	56.2	0.145	0.091
比較例 2	#1001	3	塩化ビニル A 0.1	1.5	MMA 0.1	75×20→ 105×45→ 95×5	40	50.5	0.094	0.059

【0028】

【表2】

10

20

30

14

	内圧(1) (kgf/cm <sup>2</sup> (絶対圧))	容器内 圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> G)	加熱媒体 温度 (°C)	二段 発泡粒子 見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	二段発泡 粒子実密度 (g/cm <sup>3</sup> )	気泡径 (μm)	気泡 厚 (μm)	気泡数 (個/mm <sup>3</sup> )	二段発泡粒子 のゲル分率 (重量%)	内圧(2) (kgf/cm <sup>2</sup> (絶対圧))	成形 温度 (°C)	成形体 の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	収縮率 (%)
実施例 1	5.5	-0.25	97	0.028	0.018	320	2.45	13	56.0	1.5	125	0.020	3.9
実施例 2	5.2	-0.25	97	0.028	0.018	300	2.28	10	54.2	1.5	125	0.020	4.0
実施例 3	4.5	-0.25	97	0.027	0.017	150	3.04	16	53.1	1.5	125	0.021	3.9
比較例 1	5.2	-0.25	99.5	0.037	0.023	1150	11.42	1.5	56.0	1.5	125	0.027	8.3
比較例 2	4.7	-0.25	96	0.027	0.017	750	5.35	2	52.4	1.5	125	0.019	13.3

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、生分解性を有する実用性に優れたポリエステル系樹脂発泡粒子が提供され、加熱成形時において膜強度を維持しつつ十分な二次発泡性を示すことから、養生回復性や表面平滑性、更に金型再現性などの成形性の良好な低密度の発泡粒子成形体が容易に製造可能となる。本発明の発泡粒子を使用して得られる発泡粒子成形体は、寸法安定性及び外観に優れ、また、独立気泡率が高いものであるため圧縮クリープ等の機械的強度、緩衝性にも優れるものである。このような特性から、緩衝材、包装資材、各種容器等として好適に使用されると共に、生分解性を有しているためその後の廃棄処分が容易となるなどその産業的意義は多大である。

## フロントページの続き

(72)発明者	坂口 正和	Fターム(参考)	4F074 AA66 BA32 BA33 BA35 BA36
	栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジ		BA37 BA40 BA53 BB01 BB02
	エイエスピー鹿沼研究所内		CA22 CA23 CA24 CA34 CA51
(72)発明者	所 寿男		CB52 DA02 DA04 DA24
	栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社ジ	4F212	AA24 AB02 AB03 AG20 UA01
	エイエスピー鹿沼研究所内		UB01 UC06 UC10 UF01 UN13